

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 07-134430

(43)Date of publication of application: 23.05.1995

(51)Int.Cl.

G03G 5/07

G03G 5/06

G03G 5/06

(21)Application number: 05-282748

(71)Applicant: SHARP CORP

(22)Date of filing: 11.11.1993

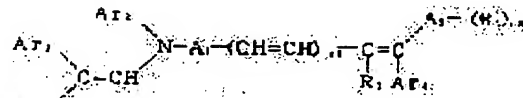
(72)Inventor: ENOMOTO KAZUHIRO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic photoreceptor having high sensitivity and low residual potential.

CONSTITUTION: In an electrophotographic photoreceptor contg. a polymer contg. at least one kind of silane monomer as repeating units in the photosensitive layer formed on the electric conductive substrate, at least one kind of enamine compd. such as a compd. represented by the formula is contained. In the formula, each of Ar1 and Ar2 is H, alkyl or aryl, Ar1 and Ar2 may bond to each other to form-(CH2)n3-C6H5- (n3 is an integer of 3-5), Ar3 is alkyl or aryl, A1 is allylene, R3 is H, alkyl or aryl, A2 is phenyl or naphthyl, Ar4 is H, halogen, lower alkyl, lower alkoxy, lower alkylendioxy or aryl, R4 is H, halogen, lower alkyl or lower alkoxy, n2 is an integer of 1-4, in the case of n2 2, plural R4's may be different from each other and may bond to each other to form a ring and n1 is 0 or 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成7年(1995)5月23日

審査請求 未請求 請求項の数1 O/L (全 25 頁)

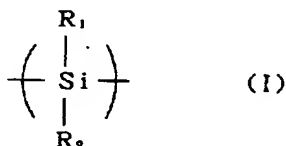
(74)代理人 弁理士 野河 信太郎

たはアリール基、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基、 n_1 は1~4の整数、但し、 n_1 が2以上の時は R_1 は同一または異なつて、互いに結合して環を形成してもよい、 n_1 は0または1を表す]、で表される化合物等のエナミン化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする電子写真感光体。

【特許請求の範囲】

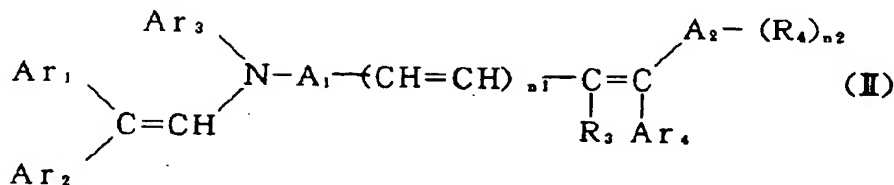
【請求項1】 導電性支持体の上に形成される感光層中に、式(I)

【化1】



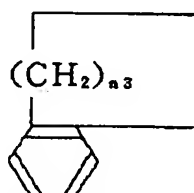
* (式中、 R_1 および R_2 は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコシル基、アルキルシリル基またはアリールシリル基を表す)、で表されるシラン単量体を、繰返し単位として少なくとも1種含有する重合体を含有する電子写真感光体において、さらに、式(II)

【化2】



【 Ar_1 と Ar_2 は、水素原子、アルキル基もしくはアリール基、または Ar_1 と Ar_2 が結合して、

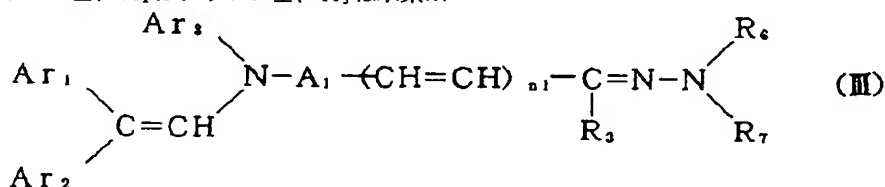
【化3】



【 n_3 は3~5の整数】を形成してもよい、 Ar_3 はアルキル基またはアリール基、 Ar_4 はアリレン基、 R_3 は水素※

※原子、アルキル基またはアリール基、 Ar_2 はフェニル基またはナフチル基、 Ar_4 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキレンジオキシ基またはアリール基、 R_4 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基、 n_2 は1~4の整数、但し、 n_2 が2以上の時は R_4 は同一または異なって、互いに結合して環を形成してもよい、 n_1 は0または1を表す】、で表される化合物、または式(III)

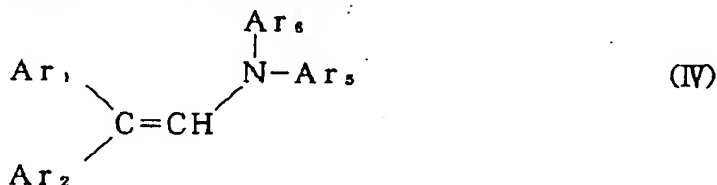
【化4】



【式中、 R_6 と R_7 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または複素環基、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 R_3 、 n_1 は式(II)における定義と同一意味を表す】、★

★で表される化合物、または式(IV)

【化5】



【式中、 Ar_5 と Ar_6 は同一または異なってアルキル基、アリール基または複素環基、または Ar_5 と Ar_6 が結合して環を形成してもよい、但し、 Ar_5 と Ar_6 が同時に、無置換または置換してもよいアルキル基の場合は除く、 Ar_1 と Ar_2 は式(II)における定義と同一意味を表す】、で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真感光体に関する。さらに詳しくはキャリア輸送能に優れ、高感度で残留電位の低い電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機系光導電性物質を主成分とする感光層を設けた無機感光体が広く使用されてきた。しかしながら、このような無機感光体は複写機等の電子写真感光体として要求される光感度、熱安定

性、耐湿性、耐久性等の特性において必ずしも満足できるものではなかった。

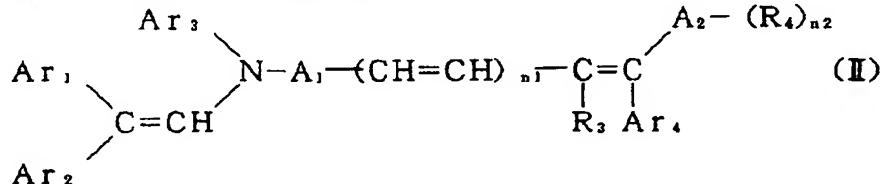
【0003】セレンは熱や指紋の汚れ等によって結晶化しやすいので電子写真感光体としての特性が劣化しやすく、硫化カドミウムを用いた電子写真感光体は耐湿性、耐久性に劣り、また酸化亜鉛を用いた電子写真感光体は耐久性に問題があった。更にセレン、硫化カドミウムの電子写真感光体は毒性の点で製造上、取扱上の制約が大きいという欠点を有していた。

【0004】このような無機光導電性物質の欠点を改善するために、種々の有機の光導電性物質を電子写真感光体の感光層に使用することが試みられ、近年活発に研究が行われている。例えば特公昭50-10496号公報には、ポリビニルカルバゾールとトリニトロフルオレノンを含む感光層を有する有機感光体が記載されている。しかし、この感光体は感度及び耐久性において十分なものではなかった。そのため電荷発生機能と電荷輸送機能を異なる物質に個別に分担させた機能分離型の電子写真感光体が開発された。このような機能分離型の電子写真感光体はキャリア発生機能とキャリア輸送機能を有する物質を広範囲から選択することができるので、任意の特性を得やすく、感度が高く、耐久性の優れた有機感光体を得ることができる。

【0005】前記電荷発生機能を分担する電荷発生物質としては、各種のアゾ化合物が、また電荷輸送機能を分担する電荷輸送物質としては、例えば特開昭51-94829号、同52-72231号、同53-27033号、同55-52063号、同58-65440号、同58-198425号の各公報に提案されているものが用いられた。

【0006】しかし、上記の電荷輸送物質を用いて構成された機能分離型の感光体は、電荷輸送機能が十分ではなく、特に環境温度が低い状態で高速度の複写プロセスに供すると感度低下を生じ、或は残留電位の上昇を招くという欠点を有していた。又、感光体ドラムの小径化によって複写プロセスの軽便化を図っても従来の電荷輸送物質では電荷輸送能が十分ではないため、ドラム小径化は必然的にプロセス速度の低下を招くことになる。

【0007】斯かる事情から、最近、電荷（正孔）輸送物質として特定の構造のポリシランを用いた感光体につ



【Ar₁とAr₂は、水素原子、アルキル基もしくはアリール基、またはAr₁とAr₂が結合して、

【0013】

【化8】

＊いての技術が提案されるようになった（特開昭61-10747号、同62-269964号、同63-285552号参照）。このポリシランによれば、既述の電荷輸送物質と異なる自己成膜性を有しているため、他のバインダと組合せることなく、容易に膜状の感光層を形成することができ、又正孔の移動度が約 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ のオーダーもしくはそれ以上と従来の電荷輸送物質に比して約1桁以上大きくなった。

【0008】

10 【発明が解決しようとする課題】しかし $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ のオーダーでは実用上未だ不十分であり、更に優れた正孔輸送能を有する感光体が望まれていた。また電荷輸送物質としてポリシランのみを用いた感光体は帯電能が低く、特に低温状態においては帯電能の低下が著しく、更には可撓性が乏しく膜強度も弱く実用上問題であった。

20 【0009】本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、本発明の目的は正孔輸送能に優れ、十分な帯電能を有し、可撓性が良好で膜強度が十分な電子写真感光体を提供することにある。

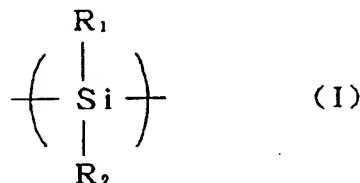
【0010】

【課題を解決するための手段】かくしてこの発明によれば、導電性支持体の上に形成される感光層中に、式

(I)

【0011】

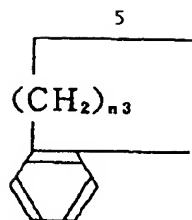
【化6】



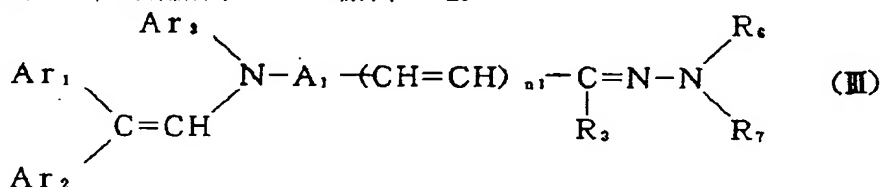
30 （式中、R₁およびR₂は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコシル基、アルキルシリル基またはアリールシリル基を表す）、で表されるシラン単量体を、繰返し単位として少なくとも1種含有する重合体を含有する電子写真感光体において、さらに、式(II)

【0012】

【化7】



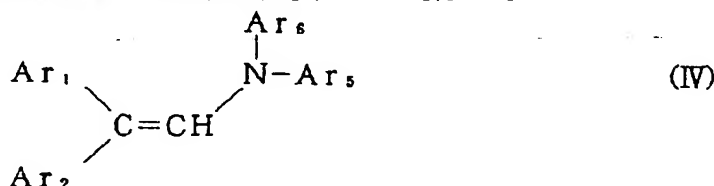
(n_1 は3～5の整数)を形成してもよい、 A_r はアルキル基またはアリール基、 A_1 はアリレン基、 R_1 は水素原子、アルキル基またはアリール基、 A_2 はフェニル基またはナフチル基、 A_r は水素原子、ハロゲン原子、*10



[式中、 R_6 と R_7 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または複素環基、 A_r 、 A_1 、 A_2 、 A_r 、 A_1 、 R_1 、 n_1 は式(II)における定義と同一意味を表す]、※

※で表される化合物、または式(IV)

[0015]
[化10]



[式中、 A_r と A_r は同一または異なって、アルキル基、アリール基または複素環基、または A_r と A_r が結合して環を形成してもよい、但し、 A_r と A_r が同時に、無置換または置換してもよいアルキル基の場合は除く、 A_r と A_r は式(II)における定義と同一意味を表す]、で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする電子写真感光体を提供する。

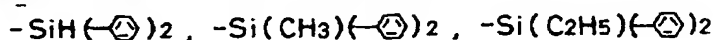
[0016]以下式(II)、(III)、(IV)で表される化合物をCTMと略して記す。前記一般式(1)中 R_1 又は R_2 で表されるアルキル基としては、炭素原子数が1～24、好ましくは1～8の直鎖、分枝又は環状のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピルブチル基、i-ブチルアミル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ペンタデシル

★基、ステアリル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

[0017]アリール基としては、炭素原子数が6～24のものが好ましく、フェニル基、ナフチル基、アンソリル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～10のものが好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。アルキルシリル基としては、-

[0018]

[化11]

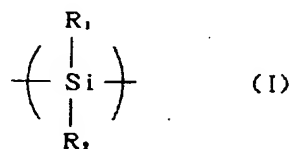


などを挙げることが出来る。

[0019]前記 R_1 又は R_2 で表されるアルキル基、アリール基又はアルコキシ基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子が挙げられる。前記一般式(1)で表される繰り返し単位の好ましい例を下記に示す。ここで R_1 基と R_2 基が異なる式(1)：

[0020]

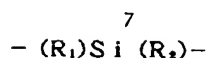
[化12]



の構造を

[0021]

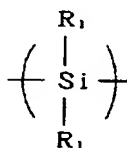
50 [化13]



と表示し、 R_1 基と R_2 基が同じ

【0022】

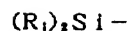
【化14】



*の構造を

【0023】

【化15】

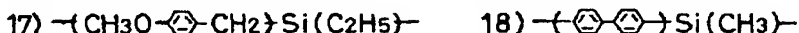
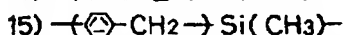
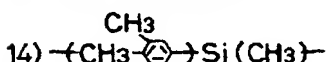
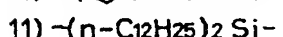
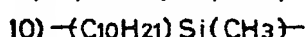
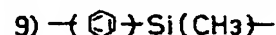
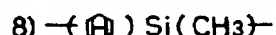
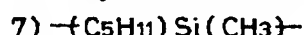
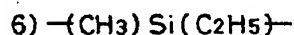
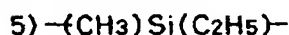
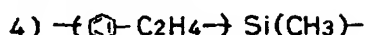
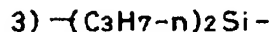
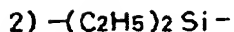


のように表示し、以下に例を示す。

【0024】

【化16】

*



【0025】前記ポリシランの合成法は例えば特開昭61-170747号公報、ジャーナルオブオルガノメタリックケミストリー (R. West, J. Organomet. Chem., 300, 327 (1986))、ケミカル レヴュー (R. D. Miller and J. Michl, Chemical Reviews vol. 89 1359頁 (1989)) 等に記載の方法に準じて簡単に合成することができる。

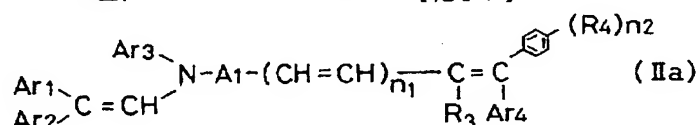
【0026】前記一般式 (II) 中、 Ar_1 と Ar_2 で表されるアルキル基は R_1 および R_2 のアルキル基と同じであり、メチル基またはエチル基が好ましい。アリール基はフェニル基、2-ナフチル基、1-ナフチル基、p-メチルフェニル基、p-メトキシフェニル基またはm-クロロフェニル基が挙げられる。 Ar_3 で表されるアルキル基としてはメチル基、エチル基またはプロピル基であり、アリール基としてはベンジル基、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、4-クロロフェニル基※

※ル基、または1-ナフチル基が挙げられる。 Ar_4 で表される低級アルキル基はメチル基、アリール基はフェニル基が挙げられる。また、 A_1 のアリレン基は1, 4-フェニレン基が挙げられる。 R_4 のハロゲン原子は塩素原子が挙げられ、低級アルキル基はメチル基、エチル基またはプロピル基が挙げられ、低級アルコキシ基はメトキシ基またはエトキシ基が挙げられる。但し、 n_2 が2以上の時は、 R_4 は同一または異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。 R_3 は水素原子が好ましい。

【0027】次に、 $n_1=0$ 、 $n_2=1$ 、 $R_3=H$ および A_2 がフェニル基の場合について、化合物IIの具体例を示す。一般式は次のとおりである。

【0028】

【化17】



【0029】

【表1】

化合物 No.	-Ar1	-Ar2	-Ar3	-Ar4	-A1-	-R4
IIa-1						H
IIa-2				H		H
IIa-3			-C ₂ H ₅	-CH ₃		H
IIa-4				H		p-CH ₃
IIa-5				H		p-OCH ₃
IIa-6				H		p-cl
IIa-7			-CH ₂ -			H
IIa-8	-OCH ₃	-OCH ₃		H		H
IIa-9	-OCH ₃	-OCH ₃		H		p-CH ₃

【0030】

* * 【表2】

化合物 No.	-Ar1	-Ar2	-Ar3	-Ar4	-A1-	-R4
IIa-10	-OCH ₃	-OCH ₃	 CH ₃	H	 CH ₃	H
IIa-11	-CH ₃	-CH ₃		H		H
IIa-12	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅			H
IIa-13				-CH ₃		p-CH ₃
IIa-14		-CH ₃		H		H
IIa-15		-CH ₃	-CH ₃			H
IIa-16				-OCH ₃		p-OCH ₃
IIa-17		H				H

【0031】

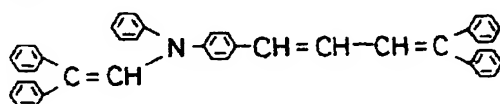
40 【表3】

化合物 No	-Ar ₁	-Ar ₂	-Ar ₃	-Ar ₄	-A ₁ -	-R ₄
IIa-18		H		H		p-cl
IIa-19				H		H
IIa-20				H		H
IIa-21				-CH ₃		H
IIa-22				H		p-C ₂ H ₅
IIa-23				H		H
IIa-24		-C ₂ H ₅		H		H
IIa-25				H		H

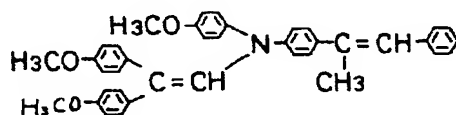
[0032]

* * [表 4]

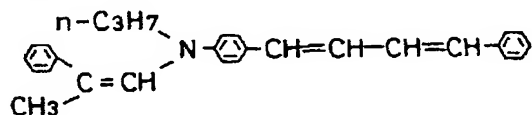
IIa-26



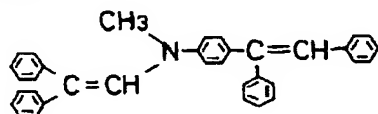
IIa-27



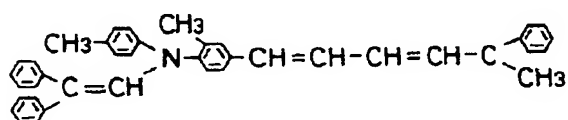
IIa-28



IIa-29



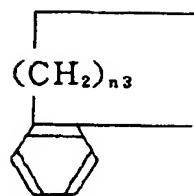
IIa-30

次に、Ar₁とAr₂が結合して

(8)

特開平 7-134430

【化18】

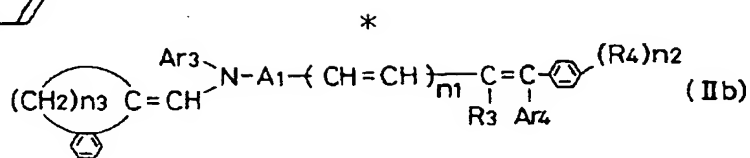


14

*を形成し、A₂がフェニル基の場合について、化合物IIの具体例を示す。一般式は次のとおりである。

【0034】

【化19】



【0035】

※ ※【表5】

化合物 No	Ar ₃	Ar ₄	-A ₁ -	R ₃	n ₁	(R ₄)n ₂	n ₃
IIb-1		H		H	0	H	3
IIb-2		H		H	0	H	4
IIb-3		H		H	0	H	5
IIb-4		H		H	0	3-CH ₃ 5-CH ₃	4
IIb-5		H		H	0	2-cl 4-cl 6-cl	4
IIb-6		H		H	0	p'-OCH ₃	4
IIb-7		H		H	0	p-cl	4
IIb-8		H		H	0	p-CH ₃	4
IIb-9				H	0	H	4
IIb-10				H	0	p-CH ₃	4

【0036】

【表6】

化合物 No	Ar ₃	Ar ₄	-A ₁ -	R ₃	n ₁	(R ₄)n ₂	n ₃
IIb-11		-CH ₃		-CH ₃	0	H	4
IIb-12		-CH ₃		H	0	H	4
IIb-13		H			1	H	4
IIb-14		H		-C ₂ H ₅	1	H	5
IIb-15					1	H	4
IIb-16		H		H	0	H	4
IIb-17		H		H	0	H	4
IIb-18		H		-CH ₃	0	H	4
IIb-19		H		H	0	H	5
IIb-20		H		H	0	p-CH ₃	4

【0037】

* * 【表7】

化合物 No	Ar ₃	Ar ₄	-A ₁ -	R ₃	n ₁	(R ₄)n ₂	n ₃
IIb-21		H		H	0	H	4
IIb-22		H		H	0	p-CH ₃	4
IIb-23				H	0	p-CH ₃	4
IIb-24		-CH ₃		H	0	p-C ₂ H ₅	4
IIb-25		-C ₂ H ₅		H	0	p-OCH ₃	4
IIb-26		H		H	0	H	4
IIb-27				H	0	H	4
IIb-28	-C ₂ H ₅	H		H	0	H	4
IIb-29	-C ₃ H _{7-n}	H		H	0	H	4
IIb-30	-CH ₂ -	H		H	1	H	4

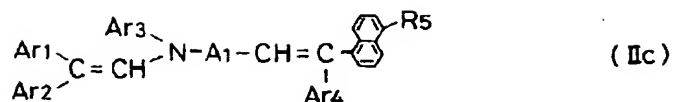
次に、 $n_1 = 0$ 、 $n_2 = 1$ 、 $R_3 = H$ および A_2 がナフチル基の場合について、化合物IIの具体例を示す。一般式は次のとおりである。

【0038】

【化20】

17

18



[0039]

* * [表8]

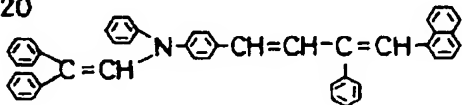
化合物 No	-Ar1	-Ar2	-Ar3	-Ar4	-Ar-	-R5
IIc-1	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	H		H
IIc-2		-CH ₃	-C ₂ H ₅	H		H
IIc-3	-CH ₃	-CH ₃		H		H
IIc-4			-CH ₃	H		H
IIc-5		-CH ₂ OCH ₃	-CH ₃	H		H
IIc-6			-CH ₂ -	H		H
IIc-7				H		H
IIc-8			-CH ₃	H		H
IIc-9	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H		H
IIc-10				H		4-CH ₃

[0040]

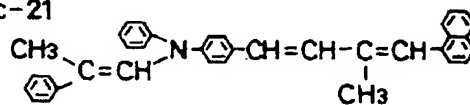
* * [表9]

化合物 No	-Ar1	-Ar2	-Ar3	-Ar4	-Ar-	-R5
IIc-11				H		4-cl
IIc-12				H		4-OCH ₃
IIc-13	-OCH ₃	-OCH ₃				H
IIc-14			-CH ₃			H
IIc-15	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	-CH ₃	-OCH ₃	H
IIc-16	-OCH ₃	-OCH ₃		-CH ₃		H
IIc-17	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅				H
IIc-18		-CH ₃	-CH ₃	H		H
IIc-19	-cl	-cl		H		H

IIc-20

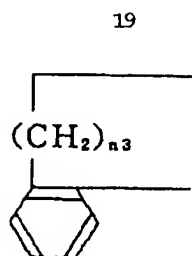


IIc-21

次に、Ar₁とAr₂が結合して

50 [0041]

【化21】

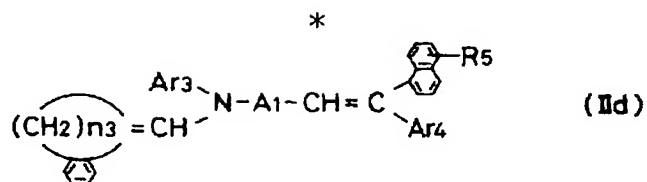


20

*を形成し、 $n_1 = 0$ 、 $n_2 = 1$ 、 $R_3 = H$ および A_2 がナフチル基の場合について、化合物IIの具体例を示す。一般式は次のとおりである。

【0042】

【化22】



【0043】

※ ※【表10】

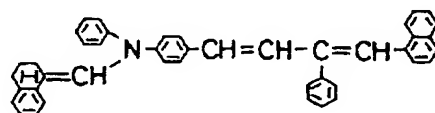
化合物 No	Ar ₃	Ar ₄	-A ₁ -	R ₅	n ₃
II d-1	-CH ₃	H		H	4
II d-2	-C ₂ H ₅			H	3
II d-3		H		H	4
II d-4		H		4-CH ₃	4
II d-5		H		H	4
II d-6		-CH ₃		H	4
II d-7		-CH ₃		H	5
II d-8	-CH ₃	H		4-cl	4
II d-9	-OCH ₃	H	-OCH ₃	H	4
II d-10	-cl			H	4

【0044】

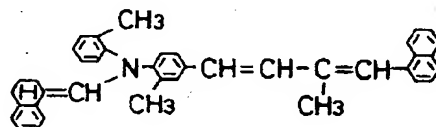
【表11】

化合物 No	Ar ₃	Ar ₄	-A ₁ -	R ₅	n ₃
II d-11		H		H	4
II d-12		H		H	4
II d-13		H		H	4
II d-14		H		H	5
II d-15		H		3,4-di CH ₃	4

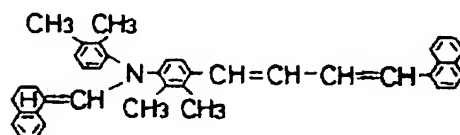
II d-16



II d-17



II d-18

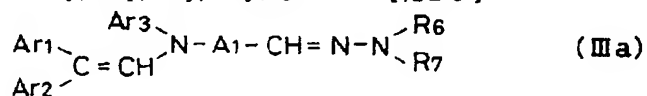


【0045】前記一般式(III)中、Ar₁、Ar₂、Ar₃、A₁、R₅、n₁は式(II)における定義と同一意味を表す。R₆とR₇のアルキル基はメチル基またはエチル基が挙げられ、アリール基はフェニル基が挙げられる。このうち特に、Ar₁、Ar₂、Ar₃、A₁、R₅、R₆および*

*はR₇が全てがフェニル基であるものが好ましい。次に、n₁=0、R₅=Hの場合について、化合物IIIの具体例を示す。一般式は次のとおりである。

【0046】

【化23】



【0047】

【表12】

23

24

化合物 No	Ar1	Ar2	Ar3	-A1-	R6	R7
Ⅲa-1	-CH ₃	CH ₃	-CH ₃		-CH ₃	
Ⅲa-2	-CH ₃	-CH ₃				
Ⅲa-3						
Ⅲa-4	-OCH ₃	-OCH ₃				
Ⅲa-5	-CH ₃				-CH ₃	
Ⅲa-6			-CH ₃			
Ⅲa-7	-O	-O				-C ₂ H ₅
Ⅲa-8					-CH ₃	-CH ₃

【0048】

* * 【表13】

化合物 No	Ar1	Ar2	Ar3	-A1-	R6	R7
Ⅲa-9			-OCH ₃	-OCH ₃		
Ⅲa-10			-CH ₂ -		-CH ₂ -	
Ⅲa-11	-CH ₂ -					
Ⅲa-12			-Cl			
Ⅲa-13	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃		-CH ₃	-CH ₃
Ⅲa-14					-CH ₃	-CH ₃
Ⅲa-15	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃			
Ⅲa-16			-C ₂ H ₅			

【0049】

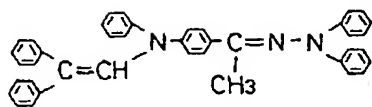
【表14】

25

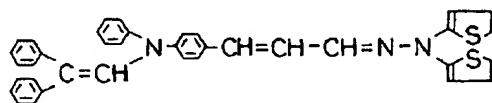
26

化合物 No	Ar1	Ar2	Ar3	-A1-	R6	R7
Ⅲa-17		-CH3			-CH3	
Ⅲa-18						

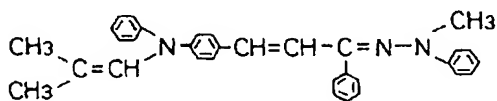
Ⅲa-19



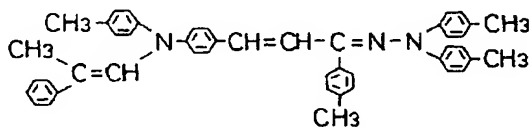
Ⅲa-21



Ⅲa-20

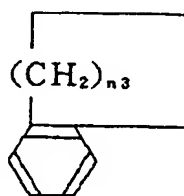


Ⅲa-22

次に、Ar₁とAr₂が結合して

【0050】

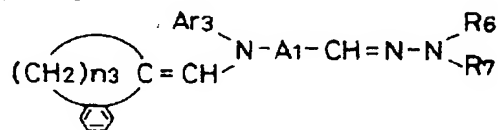
【化24】



20* Iの具体例を示す。一般式は次のとおりである。

【0051】

【化25】



【0052】

【表15】

を形成し、n₁ = 0、R₃ = Hの場合について、化合物Ⅲ*

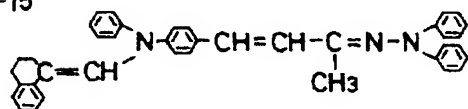
化合物 No	-Ar3	-A1-	-R6	-R7	n3
Ⅲb-1					4
Ⅲb-2				-CH3	4
Ⅲb-3				-C2H5	4
Ⅲb-4					3
Ⅲb-5	-CH3			-CH3	4
Ⅲb-6					4
Ⅲb-7				-CH3	4

【0053】

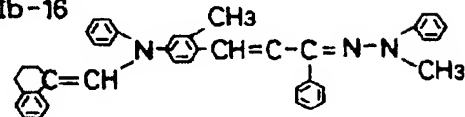
【表16】

化合物 No	-Ar ₃	-Ar ₁ -	-R ₆	-R ₇	n ₃
IIIb-8				-C ₂ H ₅	4
IIIb-9				-CH ₂ -	4
IIIb-10					5
IIIb-11					5
IIIb-12				-CH ₂ -	4
IIIb-13				-CH ₂ -	4
IIIb-14					4

IIIb-15



IIIb-16



【0054】前記式(IV)式中、Ar₁とAr₂は式(I)における定義と同一意味を表す。Ar₃とAr₄の無置換または置換してもよいアリール基はフェニル基、ベンジル基またはナフチル基が挙げられ、またはAr₃とAr₄が結合して環を形成してもよい複素環基はガルバゾール環基、インドール環基、ピラゾール環基、イソインドール環基、イミダゾール環基、フェノキサジン環基*

*またはフェノチアジン環基が挙げられる。また置換基はメチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基、ジメトキシ基、ジエトキシ基が挙げられる。以下に化合物IVの具体例を示す。

【0055】

【表17】

化合物 No	-Ar ₁	-Ar ₂	-Ar ₅	-Ar ₆
IV-1				
IV-2				
IV-3				
IV-4				
IV-5			-CH ₃	
IV-6				
IV-7			-CH ₂ -	
IV-8				
IV-9				

【0056】

【表18】

化合物 No	-Ar1	-Ar2	-Ar5	-Ar6
IV-10				
IV-11				
IV-12				
IV-13				
IV-14				
IV-15				
IV-16				
IV-17				
IV-18				

【0057】本発明において以下、ポリシランの使用量は1%～60%の範囲で用いることが好ましい。1%以下ではポリシラン化合物の特徴である高感度性が活かされず、60%以上ではポリシランの欠点である紫外光に対する不安定性が増大し好ましくない。

【0058】本発明に用いられる電荷発生物質としては例えばアゾ系顔料、多環キノ系顔料、スクエアリウム系顔料、ペリレン系顔料、フタロシアニン系顔料等が挙げられる。これらの中ではアゾ系顔料が特に好ましい。特に下記の特許に記載されているアゾ系顔料については、特開昭63-89866、特開昭64-61760、特開昭62-124560、特開昭62-108257、特開昭62-66259、特開昭62-35365、特開昭61-272755、特開昭61-251861、特開昭61-129653、特開昭60-250347、特開昭60-243661等は好ましい。

【0059】本発明の電子写真感光体の構成は通常は、図1～図4に示される形態である。図1及び図2では、導電性支持体1上に電荷発生物質を含有する電荷発生層2と、電荷輸送物質及びポリシランを含有する電荷輸送層3との積層体より成る感光層4A、4Bを設けており、図1と図2では、電荷発生層2と電荷輸送層3の積層順が異なる。図3及び図4に示すようにこれらの感光層4A、4Bは、導電性支持体1上に、接着層、バリア層などの中間層5を介して設けてもよい。また、最表面層として保護層を設けてもよい。

【0060】感光層、保護層、中間層に使用可能なバインダー樹脂としては、任意のものをを用いることができるが、例えばポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ

樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、ポリアリレート樹脂等の付加重合型樹脂、重付加型樹脂、重縮合型樹脂、並びにこれらの樹脂の繰返し単位のうち2つ以上を含む共重合体樹脂等が挙げられる。またこれらの絶縁性樹脂の他、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられる。

【0061】又、感光層中には電荷発生物質の電荷発生機能を改善する目的で有機アミン類を添加することができ、特に2級アミンを添加するのが好ましい。かかる有機アミンの添加量としては、電荷発生物質に対して該電荷発生物質の1倍以下、好ましくは0.2倍～0.005倍の範囲のモル数とするのがよい。又、上記感光層においては、オゾン劣化防止の目的でヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、パラフェニレンジアミン類、ハイドロキノン類、有機燐化合物類等の酸化防止剤を添加することができる。これらの化合物は、ゴム、プラスチック、油脂類等の酸化防止剤として知られており、市販品を容易に入手できる。

【0062】これらの酸化防止剤は電荷発生層、電荷輸送層、又は保護層のいずれに添加されてもよいが、好ましくは電荷輸送層に添加される。その場合の酸化防止剤の添加量は電荷輸送物質100重量部に対して0.1～100重量部、好ましくは1～50重量部、特に好ましくは5～25重量部である。次に前記感光層を支持する導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケルなどの金属板、金属ドラム又は金属箔をラミネートした、或はアルミニウム、酸化錫、酸化インジウムなどを蒸着したプラスチックフィルムあるいは導電性物質を塗布した紙、プラスチックなどのフィルム又はドラムを使用することができる。

【0063】本発明において、電荷発生層は代表的には前述の電荷発生物質を適当な溶媒に単独もしくは適当なバインダ樹脂と共に分散せしめた分散液を例えばディップ塗布、スプレー塗布、ブレード塗布、ロール塗布等によって支持体若しくは下引層上又は電荷輸送層上に塗布して乾燥させる方法により設けることができる。また本発明において電荷発生物質の分散にはボールミル、ホモミキサー、サンドミル、超音波分散機、アトライタ等が用いられる。

【0064】本発明に用いられる溶媒としては、例えばヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；メチレンクロライド、1, 2-ジクロロエタン、sym-テトラクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、1, 2-ジメトキシエタン、メチルセルソルブ、エキルセルソルブ、酢酸セルソルブ等のアルコール類及びこの誘導体；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、フルフラール等のエーテル、アセタール類；ピリジンやブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン等のアミン類、N, N-ジメチルホルムアミド等の有機溶媒を1種又は2種以上用いることができる。

【0065】本発明の感光体が積層型構成の場合、キャリア発生層中のバインダ：キャリア発生物質：キャリア輸送物質の重量比は0~100:1~500:0~500が好ましい。キャリア発生物質の含有割合がこれより少ないと感度が低く、残留電位の増加を招き、またこれより多いと暗減衰及び受容電位が低下する。

【0066】以上のようにして形成されるキャリア発生層の膜厚は、好ましくは0.01~10 μ m、特に好ましくは0.1~5 μ mである。本発明において電荷輸送層は、ポリシラン及び電荷輸送物質を適当な溶媒に単独であるいは上述のバインダ樹脂と共に溶解分散せしめたものを塗布、乾燥して形成することができる。用いられる分散媒としては前記電荷発生物質の分散において用いた分散媒を用いることができる。

【0067】本発明においてポリシラン及び電荷輸送物質は電荷輸送層全重量中40%以上含有することが好ましく、特に好ましくは60%以上である。形成される電荷輸送層の膜厚は、好ましくは5~50 μ m、特に好ましくは5~30 μ mである。本発明において中間層は、前記バインダー及び必要に応じて添加剤をメタノール、エタノール、ブタノール等に溶かしたアルコール溶液又はトルエン等の溶媒に溶かした溶液を浸漬コーティング法、ロールコーティング法、スプレーコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ビードコーティング法又はカーテンコーティング法等のコーティング法を用いて

基体上に塗工することによって得られる。ただし、前記バインダーにはキャリア発生層に用いられるバインダーと同じものが併用されていてもよい。その膜厚は0.1~5 μ mが一般的で、好ましくは0.5~3 μ mである。使用されるバインダー量は溶剤に対して1~5重量%であることが好ましい。

【0068】又、本発明の感光体において、耐刷性向上等のため感光体表面に保護層（保護膜）を形成してもよく、例えば合成樹脂被膜をコーティングしてもよい。本発明において電荷発生層には感度の向上、残留電位ないし反復使用時の疲労低減等を目的として、一種又は二種以上の電気受容性物質を含有せしめることができる。電子受容性物質の添加割合は重量比で、電荷発生物質：電子受容性物質=100:0.01~200が好ましく、更に好ましくは100:0.1~100である。

【0069】電子受容性物質は電荷輸送層に添加してもよく、この場合の電子受容性物質の添加割合は重量比で、全電荷輸送物質：電子受容性物質=100:0.1~100が好ましく、更に好ましくは100:0.1~50である。本発明の感光体に使用可能な電子受容性物質としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロム無水マレイン酸、無水フタルなど、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、1, 3, 5-トリニトロベンゼン、パラニトロベンゾニトリル、キノクロロイミド、クロラニル、ブルマニル、2-メチルナフトキノン、ジクロロジシアノバラベンゾキノン、アントラキノン、ジニトロアントラキノン、トリニトロフルオレノン、9-フルオレニリデン（ジシアノメチレンマロノジニトリル）、ポリニトロ-9-フルオレニリデン（ジシアノメチレンマロノジニトリル）、1-シアノ-1-(p-ニトロフェニル)-2-(p-クロロフェニル)エチル、4-ニトロベンザルマロンジニトリル等が挙げられる。

【0070】また更に表面改質剤としてシリコーンオイルを存在させてもよい。また耐久性向上剤としてトリベンジルアミン等の第3級アミン化合物が含有されていてもよい。また本発明の感光体には、その他、必要により感光層を保護する目的で紫外線吸収剤、酸化防止剤等を含有してもよく、また感色性補正の染料を含有してもよい。

【0071】そのような目的に用いられる化合物としては例えば、トコフェロール等のクロマノール誘導体及びそのエーテル化合物もしくはエステル化合物、ポリアリールアルカン化合物、ヒドロキノン誘導体及びそのモノ及びジエーテル化合物、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、ホスホン酸エステル、亜磷酸エステル、フェニレンジア

ミン誘導体、フェノール化合物、環状アミン化合物、ヒンダードアミン化合物などが有効である。特に有効な化合物の具体例としては、「IRGANOX 1010」、「IRGANOX 565」（チバ・ガイギー社製）、「スミライザーBHT」、「スミライザーMDP」（住友化学工業社製）等のヒンダードフェノール化合物、「サノールLS-2626」、「サノールLS-622LD」（三共社製）等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

【0072】本発明の感光体に用いられる光源としてはハロゲンランプ、蛍光灯、タングステンランプ、アルゴンレーザー、ヘリウム-ネオンレーザー等の気体レーザー等が用いられる。

【0073】

【実施例】以下本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお部とは重量部を意味する。

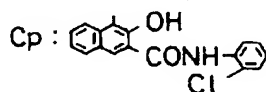
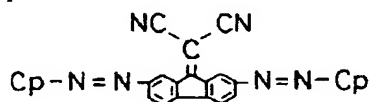
【0074】実施例1

アルミ貼り合せポリエステルフィルムからなる導電性支持体上に、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体「エスレックMF-10」（積水化学工業社製）9部と共重合体ナイロン「CM-8000」（東レ社製）1部よりなる厚さ0.3μmの中間層を設けた。

【0075】下記構造式で示されるビスアゾ顔料1部と、ポリアリレート樹脂「U-100」（ユニチカ社製）0.5部を1,2-ジクロロエタン100部に混合し、ボールミルで24時間分散して塗布液を調製し、この塗布液を用いて浸漬法により、前記中間層上に、乾燥後の膜厚が0.5μmとなるように電荷発生層を形成した。

【0076】

【化26】



【0077】次いで、ポリシラン及びCTMをトルエンに混合し（ポリシラン+CTM=15W/V%）塗布液を作製し、前記電荷発生層上に乾燥後の膜厚が20μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体試料No. 1~10を作製した。但しポリシランとCTMの使用量は重量比で表19に示すように用いた。得られた試料No. 1~7についてそれぞれSF-2027（シャープ製）の改造機を用いて評価した。黒紙電位V_s、白紙電位V_oを求め、感度を評価し、また膜強度を下記評価方法に従って評価した。その結果を表19に示す。

【0078】膜強度評価

膜強度の評価はJISハンドブック1990年29巻塗

料145頁に記載の基盤目法に準じて行った。具体的方法としては1mmすきま間隔で100個のます目の数の基盤目状の切り傷をつけた後、セロハン粘着テープをはり、はがした後の付着状態を目視により観察し、下記の基準に従って評価を行なった。

評価基準

はがれ面積が全正方面積の65%以上	×
はがれ面積が全正方面積の65~35%	△
はがれ面積が全正方面積の35~15%	○
はがれ面積が全正方面積の15%以下	◎

【0079】

【化27】

ポリシラン

PI-1（ポリフェニルメチルシラン）



PI-2（ポリフェニルエチルシラン）



PI-3

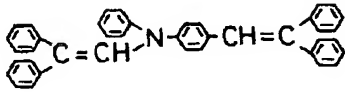


【0080】

【化28】

35

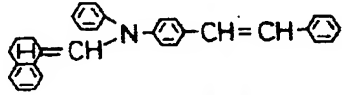
CTM-1-1 (例示化合物 IIa-1)



[0081]

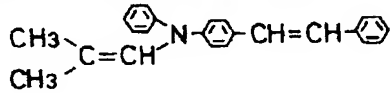
[表19]

CTM-2-1 (例示化合物 IIb-2)

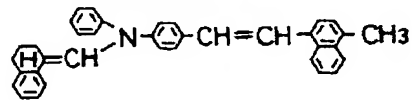


CTM-3-1 (例示化合物 IIc-3)

10

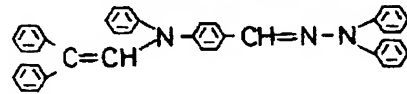


CTM-4-1 (例示化合物 II d-4)

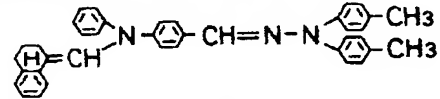


CTM-5-1 (例示化合物 IIIa-3)

20

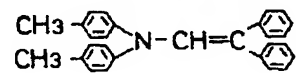


CTM-6-1 (例示化合物 IIIb-6)



CTM-7-1 (例示化合物 IV-1)

30



試料 NO	ポリシラン の種類	CTMの 種類	CTMの重量比 (重量%)	黒紙電位 (V _B)	白紙電位 (V _W)	膜強度	備 考
1	PI-1	—	—	600	120	×	比較例
2	PI-1	CTM-2-1	50	620	55	△	本発明
3	PI-1	CTM-3-1	50	580	60	○	本発明
4	PI-1	CTM-4-1	50	640	45	○	本発明
5	PI-1	CTM-5-1	50	570	55	△	本発明
6	PI-1	CTM-6-1	50	580	60	○	本発明
7	PI-1	CTM-7-1	50	630	75	○	本発明
8	PI-1	CTM-1-1	50	620	55	○	本発明
9	PI-2	CTM-1-1	50	650	45	○	本発明
10	PI-3	CTM-1-1	50	600	50	○	本発明

表19から明らかなように本発明の試料は黒色電位及び白紙電位とも満足な値であり、膜強度もほぼ実用化レベルを示していた。

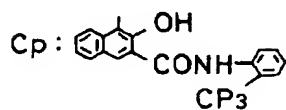
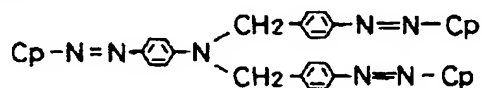
【0082】実施例2

実施例1に使用した導電性支持体上に、共重合体ナイロン「CM-8000」をメタノールに溶かした溶液にコロイダルシリカを樹脂成分の40倍を加えた分散液を作製し、アプリケーターにより塗布し厚さ1.5μmの中間層を設けた。

【0083】次に下記構造式で示されるトリスアゾ顔料1部とフェノキシ樹脂「フェノトート YP-50」（東都化成社製）0.5gをテトラヒドロフラン80部に混合し、ペイントシェイカーで5時間分散して塗布液を調製し、アプリケーターを用いて、前記中間層上に厚さ0.4μmの電荷発生層を形成した。

【0084】

【化29】



【0085】次いで実施例1で用いたポリシランPI-1～PI-3、及びCTM-1～CTM-7を塩化メチレンに混合した（ポリシラン+CTM=15W/V%）塗液を作成し、更にこの溶液10部に対し、20W/V%ポリアリレート樹脂の塩化メチレン溶液を加え、前記電荷発生層上に、厚さ25μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体試料No. 11～No. 20を作製した。得られた各試料は実施例1と同様にして電位特性、膜強度を評価した。その結果を表20に示す。

【0086】

【表20】

試料 NO	ポリシラン の種類	CTMの 種類	CTMの重量比 (重量%)	黒紙電位 (V _b)	白紙電位 (V _w)	膜強度	備 考
11	PI-1	—	—	620	110	△	比較例
12	PI-1	CTM-1-1	60	660	40	◎	本発明
13	PI-1	CTM-3-1	55	670	60	◎	本発明
14	PI-1	CTM-4-1	55	630	55	◎	本発明
15	PI-1	CTM-5-1	55	640	60	◎	本発明
16	PI-1	CTM-6-1	55	655	60	◎	本発明
17	PI-1	CTM-7-1	40	680	80	◎	本発明
18	PI-1	CTM-2-1	55	700	60	◎	本発明
19	PI-2	CTM-2-1	55	650	55	◎	本発明
20	PI-3	CTM-2-1	55	665	65	◎	本発明

$$\text{CTMの重量比} = \frac{\text{CTM}}{\text{CTM} + \text{ポリシラン} + \text{ポリアリレート樹脂}} \times 100(\%)$$

(但しポリアリレート樹脂重量比(重量%)=20%)

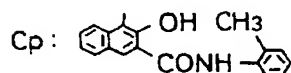
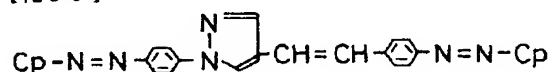
表20から明らかなように本発明の試料は黒紙電位及び白紙電位、膜強度とも実用化に耐えうる評価結果を得た。

【0087】実施例3

実施例2に用いた中間層を塗布したアルミ貼り合せポリエステルフィルム(アルミ層10μm、フィルム層90μm)上に下記構造式で示されるビスアゾ顔料1部とポリカーボネート樹脂「バンライトL-1250」(帝人化成社製)1部をテトラヒドロフラン100部に混合し、ダイノミルで2時間分散し、膜厚0.2μmの電荷発生層を形成した。

【0088】

【化30】



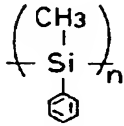
【0089】次いで、ポリシラン及びCTMをジクロロエタンに溶かし(ポリシラン+CTM=15W/V%)、この溶液10部に対し20W/V%のポリカーボネート樹脂「ポリカ Z」(三菱ガス化学社製)のジクロロエタン溶液を加え、前記電荷発生層上に、厚さ25μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体試料21~30を作成した。得られた各試料は実施例1と同様にし、電位特性、膜強度を評価した。その結果を表21に示す。

【0090】

【化31】

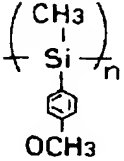
41

PI-4 (ポリフェニルメチルシラン)

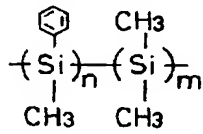
 $M_w = 5.0 \times 10^4$

42

PI-5 (ポリ(p-メトキシフェニル)メチルシラン)

 $M_w = 1.0 \times 10^5$

PI-6 ポリ(フェニルメチルシラン+ジメチルシラン)共重合体

 $n : m = 1 : 1$ $M_w = 2.5 \times 10^5$

[0091]

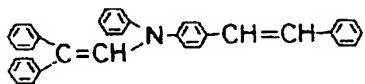
[化32]

43

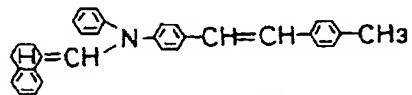
CTM-1-2 (例示化合物 IIa-2)

[0092]

[表21]

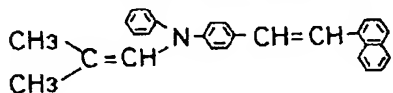


CTM-2-2 (例示化合物 IIb-8)

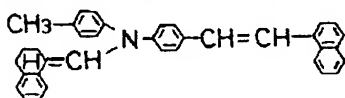


CTM-3-2 (例示化合物 IIc-3)

10

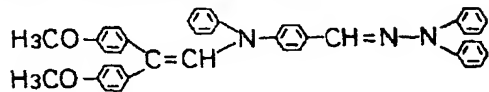


CTM-4-2 (例示化合物 IId-8)

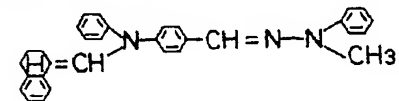


CTM-5-2 (例示化合物 IIIa-4)

20

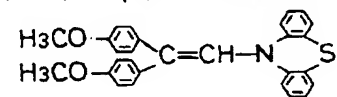


CTM-6-2 (例示化合物 IIIb-2)



CTM-7-2 (例示化合物 IV-16)

30



試料 NO	ポリシラン の種類	CTMの 種類	CTMの重量比 (重量%)	黒紙電位 (V_B)	白紙電位 (V_w)	膜強度	備 考
21	PI-4	—	—	640	90	×~△	比較例
22	PI-4	CTM-2-2	40	710	35	◎	本発明
23	PI-4	CTM-3-2	40	690	30	◎	本発明
24	PI-4	CTM-4-2	40	730	30	◎	本発明
25	PI-5	CTM-1-2	40	680	30	◎	本発明
26	PI-5	CTM-5-2	50	665	25	◎	本発明
27	PI-6	CTM-6-2	40	720	35	◎	本発明
28	PI-6	CTM-7-2	40	675	40	◎	本発明
29	PI-6	CTM-1-2	40	680	30	◎	本発明
30	PI-6	CTM-5-2	50	670	30	◎	本発明
31	PI-6	CTM-6-2	40	705	45	◎	本発明
32	PI-6	CTM-7-2	50	740	55	◎	本発明

$$\text{CTMの重量比} = \frac{\text{CTM}}{\text{CTM} + \text{ポリシラン} + \text{ポリアリレート樹脂}} \times 100(\%)$$

(但しポリアリレート樹脂重量比(重量%)=35%)

表21から明らかなように本発明の試料は黒紙電位及び白紙電位、膜強度とも実用化に耐えうる評価結果を得た。

【0093】実施例4

実施例3で作成した試料No. 29をSF-2027(シャープ社製)の改造機のドラムに貼り付け、10万回の空*

*エイジング(トナー現像過程を省略)を行なった結果130回目と10万回目の電位変動を調べその結果を表22に示した。

【0094】

【表22】

試料 NO	1回目		10万回目		変動値	
	V_0	$E_{1/2}$	V_0	$E_{1/2}$	ΔV_0	$\Delta E_{1/2}$
29	675	1.0	660	1.0	15V↓	変動なし

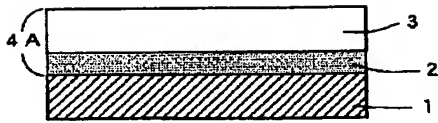
V_0 : 初期電位(ボルト), $E_{1/2}$: 光露光半減量(ルクス・秒)

上記表22から明らかなように本発明の試料は連続コピーエイジングに対処すこる安定な電位変動を示している評価結果を得た。

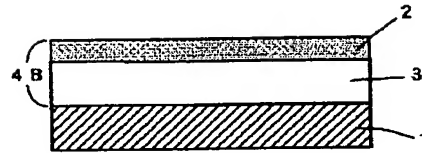
【0095】

【発明の効果】この発明による電子写真感光体は、電荷輸送層の膜強度が優れ、電子写真の黒紙電位および白紙電位とも妥当な値を示した。さらに、空コピーを繰返してもその電位変動は少なく、安定な性能を示した。

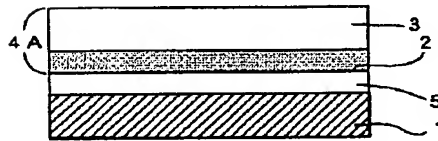
【図 1】



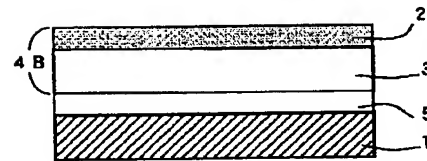
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 5 月 2 0 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の第 1 の電子写真感光体の構成を示す概略断面図である。

【図 2】本発明の第 2 の電子写真感光体の構成を示す概略断面図である。

【図 3】本発明の第 3 の電子写真感光体の構成を示す概略断面図である。

【図 4】本発明の第 4 の電子写真感光体の構成を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 電荷発生物質
- 3 電荷輸送層
- 4 A、4 B 感光層
- 5 中間層